

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/47359 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 37/16,  
25/30, C11D 3/48 // (A01N 37/16, 59:00, 37:16, 37:04,  
37:02)

Siegfried [DE/DE]; Sandstrasse 67, 40789 Monheim  
(DE). LAUFENBERG, Alfred [DE/DE]; Urdenbacher  
Strasse 13, 41541 Dormagen (DE). KLUSCHANZOFF,  
Harald [DE/DE]; Klutenscheuer 22, 40822 Mettmann  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12689

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

(74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditge-  
sellschaft auf Aktien, Patente (VTP), 40191 Düsseldorf  
(DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 62 342.2 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HENKEL ECOLAB GMBH & CO. OHG  
[DE/DE]; Reisholzer Werfstrasse 38-42, 40589 Düssel-  
dorf (DE).

**Veröffentlicht:**

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAGULLA,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PEROXY ACIDS WITH EXCELLENT ADHESION TO SURFACES

(54) Bezeichnung: PERSÄUREN MIT GUTER HAFTUNG AUF OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of ester peroxy acids for improving surface perfusion during the disinfection of surfaces and to synergistic antimicrobial combinations of ester peroxy acids and additional constituents.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Esterpersäuren zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei der Desinfektion von Oberflächen sowie synergistische antimikrobielle Kombinationen von Esterpersäuren mit weiteren Komponenten.

WO 01/47359 A2

### **„Persäuren mit guter Haftung auf Oberflächen“**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Esterpersäuren zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei der Desinfektion von Oberflächen sowie synergistische antimikrobielle Kombinationen von Esterpersäuren mit weiteren Komponenten.

Im Stand der Technik ist bekannt, daß man für die Oberflächendesinfektion Persäureverbindungen, wie z.B. Peressigsäure, einsetzen kann. Persäureverbindungen sind sehr wirksame Biozide. Dennoch wird der Geruch der meisten Persäuren als störend empfunden, insbesondere wenn es um die Anwendung in Systemen geht, in denen Menschen der Geruchsbelastung ausgesetzt sind.

Deshalb war es erstrebenswert, alternative Desinfektionswirkstoffe zu finden. Da Desinfektionswirkstoffe mit oxidativem Wirkmechanismus meist innerhalb kurzer Zeit Keime abtöten können, würde man diese gerne für die Oberflächendesinfektion einsetzen. Die im Stand der Technik bekannten Alternativen zu Persäuredesinfektionswirkstoffen mit oxydativem Wirkungsmechanismus, wie Hypochlorit, Ozon, Chlordioxid, haben ebenfalls Nachteile in der Anwendung, wie beispielsweise geruchliche Belastung, Bildung von ökotoxischen Verbindungen, die das Abwasser belasten können, Bildung von Gasen, die humantoxisch wirken können, sowie schwierige Handhabung, Erzeugung und Stabilität.

Die Patentschrift EP 765 309 betrifft lagerstabile, wäßrige Esterpersäurelösungen sowie deren Verwendung als Desinfektionsmittel. Diese Esterpersäurelösungen haben gemäß der zitierten Patentschrift reduzierten Geruch gegenüber den üblicherweise verwendeten aliphatischen C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>- Persäuren.

- 2 -

Dadurch wird erreicht, daß derartige Esterpersäurelösungen in Bereichen eingesetzt werden können, in denen bisher vom Einsatz von Persäuren aufgrund des störenden Geruches Abstand genommen wurde.

Die zitierte Schrift lehrt uns somit, daß das Geruchsproblem, das die üblichen Persäuren mit sich bringen, durch Einsatz von Esterpersäuren gelöst werden kann.

Es ist jedoch nirgends in der Schrift erwähnt, daß bei Einsatz von üblichen Persäuren ein weiterer gravierender Nachteil besteht. Die üblicherweise zur Desinfektion verwendeten Persäuren haben nur eine geringe Affinität zu Oberflächen, was dazu führt, daß bei ihrer Verwendung in Desinfektionsvorgängen die Desinfektionslösungen nur kurze Zeit an den zu behandelnden Oberflächen haften und danach auf den Boden tropfen oder von der zu behandelnden Oberfläche ablaufen. Aufgrund dieses schnellen Abtropfens oder Ablaufens ergibt sich eine nur kurze Kontaktzeit der Persäurelösung mit den zu behandelnden Oberflächen, was sich nachteilig auf das Desinfektionsergebnis auswirkt. Um ein optimales Desinfektionsergebnis zu erreichen, ist es erstrebenswert, die Kontaktzeit des Desinfektionswirkstoffes mit der zu behandelnden Oberfläche zu verlängern. Um diese Aufgabe zu lösen, werden in der Praxis, beispielsweise bei der aseptischen Abfüllung, oberflächenbenetzende Hilfsmittel zugesetzt. Die bevorzugten oberflächenbenetzenden Hilfsmittel führen mit Persäureverbindungen oft zu wenig stabilen Formulierungen. Außerdem sind zusätzliche Hilfsmittel unter ökonomischen, ökologischen und toxikologischen Gesichtspunkten in vielen Fällen nur als zusätzlicher Ballast zu sehen. Deshalb bestand ein Bedarf nach oxidativ wirkenden Wirkstoffen, die, für sich alleine betrachtet, Oberflächen besser benetzen.

Dementsprechend war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung nach Persäureverbindungen zu suchen, die bei ihrer Verwendung das Haftvermögen an und/oder die Benetzung von Oberflächen besonders vorteilhaft beeinflussen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Formulierungen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



enthalten, worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wobei es bevorzugt ist, daß R eine Methylgruppe ist, und x eine Zahl von 1 bis 4 ist, wobei es besonders bevorzugt ist, daß die Formulierungen eine oder mehrere Esterpersäuren ausgewählt aus Persuccinsäuremonomethylester, Perglutarsäuremonomethylester, Peradipinsäuremethylester, Perbernsteinsäuremonomethylester enthalten, und vorzugsweise in der Formulierung 0,001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer Esterpersäuren, bezogen auf die gesamte Formulierung, vorliegen, zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei Verwendung derartiger Formulierungen im Vergleich zur Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols bei der Oberflächen-desinfektion und/oder -reinigung. Es ist bevorzugt, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung auf nicht waagerecht angeordneten Oberflächen eine längere Kontaktzeit der erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zur Oberfläche besteht, als bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren allein oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols. Es ist ebenfalls bevorzugt, daß bei der erfindungsgemäßen Verwendung ein besserer antimikrobieller und/oder zusätzlicher Reinigungseffekt erzielt wird im Vergleich zur Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols. In einer weiteren bevorzugten Ausführung der erfindungsgemäßen Verwendung ist es möglich, bei niedrigerer Konzentration und/oder reduzierter geruchlicher Belastung zumindest die gleiche antimikrobielle Wirksamkeit zu erreichen, wie bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit moläquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.

- 4 -

Es ist weiterhin bevorzugt, daß in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zusätzlich 1 bis 50 Gew.-% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.

Außerdem ist es bevorzugt, daß in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% wenigstens einer nicht veresterten Persäure, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind, wobei es besonders bevorzugt ist, daß als nicht veresterte Persäure eine Persäure ausgewählt aus den Monoperoxycarbonsäuren und/oder Diperoxydicarbonsäuren enthalten ist, wobei es ganz besonders bevorzugt ist, daß die in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen vorliegenden nicht veresterten Persäuren ausgewählt sind aus Peressigsäure, Perpropionsäure, Persuccinsäure, Perglutarsäure, Peradipinsäure, Perbernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure, Perfettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder Mischungen der genannten Persäuren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung sind, bezogen auf die gesamte erfindungsgemäß zu verwendende Formulierung, zusätzlich 5 bis 50 Gew.-% wenigstens einer organischen Säure, die keine Persäure darstellt und vorzugsweise ausgewählt ist aus Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidohexansäure, Fettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder aus Mischungen dieser Säuren enthalten.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendende Formulierung zusätzlich wenigstens ein Hydrotrop enthält, wobei es besonders bevorzugt ist, daß das eingesetzte Hydrotrop ausgewählt ist aus der Gruppe der anionischen Tenside, ganz besonders bevorzugt aus den Sulfonaten/Sulfonsäuren und insbesondere aus Cumol-, Xylol-, Octyl-, Naphthyl- und Alkylbenzolsulfonaten/Sulfonsäuren, wobei im letzten Fall die Alkylgruppe zwischen 6 und 16 Kohlenstoffatomen beinhaltet, oder Mischungen dieser Verbindungen und/oder weite-

ren Verbindungen die als Lösevermittler für längerkettige Persäuren geeignet sein können.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zusätzlich wenigstens eine Komponente mit komplexierenden Eigenschaften für mehrwertige Metallionen enthalten. Besonders bevorzugt ist in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen als Komponente mit komplexbildenden Eigenschaften eine Verbindung enthalten, die ausgewählt ist aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Dicarboxymethyl-L-glutaminsäure, Serindiessigsäure, Imidosuccinsäure, und der Gruppe der Polycarbonsäuren und Phosphonsäuren sowie jeweils deren Salzen.

Als Polycarbonsäuren kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymeren in Betracht. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 und 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 ND von Norsohaas. Zu den geeigneten nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. DE 42 28 786) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc oder SRCHEM.

Als Phosphonsäuren kommen beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure sowie jeweils deren Alkalisalze in Frage.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung bilden die in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen vorliegenden Esterpersäuren zusammen mit

a) wenigstens einer Fettsäure, in der vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten sind, wobei die Fettsäure besonders bevorzugt Octansäure ist, und/oder

- b) wenigstens einem Hydrotrop, das besonders bevorzugt Cumol-, Octyl-, Xylol-, Naphthyl- oder Alkylbenzolsulfonat mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe ist, und/oder
- c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente, wobei vorzugsweise die tensidische Schaumträgerkomponente ein gegenüber Oxidationsmitteln stabiles Aminoxidderivat ist und es besonders bevorzugt ist, daß das Aminoxidderivat ein Trialkylaminoxid mit einer 8 bis 20 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppe und zwei Alkylgruppen mit einer geringeren Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette darstellt, wobei die beiden kürzeren Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können, wobei es ganz besonders bevorzugt ist, daß das Aminoxidderivat Talgfett-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Oleyl-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Kokos-bis-(2-hydroxyethyl)-aminoxid, Tetradecyldimethylaminoxid und/oder Alkyldimethylaminoxid, das 12 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweist, ist,

eine antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung und/oder eine schaumbildende Kombination zur Reinigung und/oder zur Desinfektion von Oberflächen.

Zusätzliche bevorzugte tensidische Zusätze zu erfindungsgemäß zu verwendenden *Formulierungen* sind ausgewählt aus den Gruppen der anionischen, kationischen, ~~nichtionischen~~, amphoteren Tenside, Eiweißhydrolysate, der Alkylaminoxide, der Silikonverbindungen und der Phosphorsäureester und deren Salzen.

Als anionisches Tensid können beliebige, auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel übliche anionische Tenside eingesetzt werden, die auch, wie oben erwähnt eine Wirkung als Hydrotrop entfalten können, wie z. B. C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylsulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylethersulfate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkansulfonate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>- $\alpha$ -Olefin sulfonate, sulfonierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Sulfonbernsteinsäuremono- und -di-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylpolyglykoethercarboxylate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-N-Acyltauride, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-N-Sarkosinate, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylisethionate sowie Gemische der voranstehenden.

Vorzugsweise werden als nichtionische Tenside in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen Alkylpolyglukoside, die üblicherweise durch Kondensation von Fettalkoholen mit Glukose oder Polyglukose großtechnisch zugänglich

- 7 -

und in verschiedenen Varianten im Handel erhältlich sind, eingesetzt. Beispiele von Alkylpolyglukosiden, die sich für den erfindungsgemäßen Einsatz besonders gut eignen, sind die Produkte Glukopon® 600 der Firma Henkel und Triton® BG10 der Firma Röhm & Haas.

Weitere bevorzugte nichtionische Tenside sind alkoxylierte Alkylalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette befindet, wobei insbesondere wenigstens eine Verbindung aus den Gruppen der gemischten Ethoxylate/Propoxylate von verzweigten oder unverzweigten Alkylalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und der endgruppenverschlossenen Ethoxylate von verzweigten oder unverzweigten Alkylalkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette enthalten ist, und ganz besonders bevorzugt wenigstens eine Verbindung aus den Gruppen ethoxylierter und propoxylierter Alkylalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, der Butylether ethoxylierter Alkylalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und Methylether ethoxylierter Alkylalkohole mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylteil enthalten ist, wobei im speziellen Fall Butylether und Methylether des ethoxylierten 2-Octyl-1-dodecanols enthalten sind. Nichtionische Tenside, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formulierungen besonders gut geeignet sind, sind beispielsweise Plurafac® LF 403, Plurafac® 431 der Firma BASF sowie Dehypon® LT 104 und Dehypon® G 2084 der Firma Henkel.

Vorzugsweise werden als Phosphorsäureester in den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen Phosphorsäureesterverbindungen eingesetzt, worunter sich vorzugsweise zumindest ein Salz eines Phosphorsäurepartialesters befindet, wobei besonders bevorzugt wenigstens ein Alkalisalz eines Phosphorsäurepartialesters von alkoxyliertem Alkylphenol vorliegt.

Bei den Phosphorsäureestern handelt es sich um tensidische Substanzen, die sich vorzugsweise von langkettigen aliphatischen oder araliphatischen Alkoholen ableiten. Als besonders geeignet haben sich die Salze der Phosphorsäurepartialester und hier insbesondere die von alkoxylierten Alkylphenolen erwiesen. Vorzugsweise werden als Alkalisalze die Natrium- und Kaliumsalze verwendet, von denen wiederum die Kaliumsalze besonders bevorzugt werden. Tensidisch wirk-



- 8 -

same Phosphorsäurepartialester, wie sie bevorzugt erfindungsgemäß verwendet werden, sind im Handel erhältlich. Ein Beispiel eines erfindungsgemäß besonders gut brauchbaren Wirkstoffs dieser Art ist das Produkt Triton® H 66 (Röhm & Haas).

Es ist bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen als wäßrige Lösung, Gel, Emulsion, Paste, Dispersion, Pulver, Granulat, Schuppen, Perlen, Tabletten, blockartige Formkörper oder als Extrudat vorliegen.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen im Bedarfsfall vor dem Einsatz für Reinigungs- und/oder Desinfektionszwecke mit Wasser verdünnt werden, wobei es besonders bevorzugt ist, daß der Verdünnungsfaktor zwischen 10 und 10.000 liegt.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen in konzentrierter oder mit Wasser verdünnter Form auf die zu behandelnden Oberflächen durch Tauchen und/oder über Hilfsmitteln, die ausgewählt sein können aus Pinsel, Schwamm, Rollen, Tücher, Lappen, Bürsten, Wischer, Gummi, Mops, Flachwischbezüge, Sprühvorrichtung aufgetragen, wobei es besonders bevorzugt ist, daß auf der zu behandelnden Oberfläche wäßrige, gel-, schaum-, suspensions-, emulsions- oder pastenförmige Filmbildung erfolgt und die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen im Bedarfsfall rheopexe oder thixotrope Eigenschaften aufweisen.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen als kombinierte Reinigungs- und Desinfektionsmittel eingesetzt werden, wobei es besonders bevorzugt ist, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zur Reinigung und/oder Desinfektion von Oberflächen, die Materialien ausgewählt aus Kunststoff-, Textilfasern, Glas, Keramik, Porzellan, Quarz, Granit, Metall, Holz als Hauptbestandteile enthalten, verwendet werden.

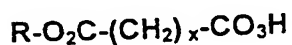
Es ist bevorzugt, daß mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen Tierhufe, Haut, Geschirr, Textilien, Fliesen, Wände, Bodenbeläge, Holz- und

Steinflächen und -böden und -wände, Arbeitsflächen, Maschinenaußenflächen, Kleinteile von Maschinen, medizinische Instrumente und/oder Geräte, beschichtete und/oder unbeschichtete Tanks und/oder sonstige Behälter, Leitungen, Transportbänder, Gebinde, Lebensmittel, wie Obst und Gemüse, gereinigt und/oder desinfiziert werden. Dabei ist es besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen zur Desinfektion von Mehrweg- und Einweggebinden aus Glas, Karton und/oder Kunststoff verwendet werden.

Eine bevorzugte Spezialanwendung der erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen findet im Verfahrensablauf der aseptischen oder keimarmen Abfüllung von mikrobiologisch sensiblen Lebensmitteln, insbesondere von Eistee, Apfelschorle, alkoholhaltigem und/oder alkoholfreiem Bier, Milch, Joghurt, statt, wobei es hier besonders bevorzugt ist, daß die Lebensmittelverpackungen vor der Abfüllung der mikrobiologisch sensiblen Produkte mit erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen behandelt werden und/oder die im Bereich der keimarmen Abfüllung befindlichen Oberflächen, inclusive der lebensmittelführenden Leitungen, Tanks, Geräte, Maschinen, Transportbänder und -anlagen, Rinser, Herstellvorrichtungen für Gebinde mit erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen behandelt werden.

Dementsprechend werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen vorzugsweise in Haushaltsbereichen, in der lebensmittelherstellenden und -verarbeitenden Industrie, wie z.B. in der Getränke-, Milch-, Fischindustrie und in Schlachtereien sowie in Großküchen, in der Gebäudereinigung, beispielsweise durch professionelle Dienstleister, im Krankenhaus, in Großwäschereien und in der Landwirtschaft verwendet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzungen zur Reinigung und Desinfektion von Oberflächen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



- 10 -

worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl von 1 bis 4 ist, kombiniert mit einer Komponente, die ausgewählt ist aus

- a) wenigstens einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei besonders bevorzugt ist, daß die Fettsäure Octansäure ist, und/oder
- b) wenigstens einem Hydrotrop, das vorzugsweise ausgewählt ist aus Cumolsulfonat, Octylsulfonat, Naphthylsulfonat, Xylolsulfonat oder Mischungen dieser Verbindungen, sowie anderen Lösevermittlern, die als Lösevermittler für länger-kettige Persäuren geeignet sind, und/oder
- c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente, die vorzugsweise ein gegenüber Oxydationsmitteln stabiles Aminoxiderivat ist, wobei es besonders bevorzugt ist, daß das Aminoxiderivat ein Trialkylaminoxid mit einer 8 bis 20 Kohlenstoff-Atome enthaltenden Alkylgruppe und zwei Alkylgruppen mit einer geringeren Anzahl an Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, wobei die beiden kürzeren Alkylgruppen gleich oder verschieden sein können und besonders bevorzugt ist, wenn das Aminoxiderivat Talgfett-bis-(2-hydroxyethyl-)-aminoxid, Oleyl-bis-(2-hydroxyethyl-)-aminoxid, Kokos-bis-(2-hydroxyethyl-)-aminoxid, Tetradecyldimethyl-aminoxid und/oder Alkyldimethyl-aminoxid, die 12 bis 18 Kohlenstoffatome in der Alkylkette aufweisen, ist.

Die antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung enthält vorzugsweise, bezogen auf die gesamte Formulierung, 0,0001 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer Esterpersäuren sowie 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer Fettsäure und/oder 0,01 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.-% wenigstens eines Hydrotrops und/oder 0,01 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente, wobei die bevorzugten Ausführungen der Fettsäuren, Hydrotrope und der tensidischen Schaumträgerkomponenten bereits vorne im Text genannt sind. Die beanspruchten antimikrobiell synergistisch wirkenden Zusammensetzungen werden vorzugsweise in den vorne im Text beschriebenen Verwendungen eingesetzt.

Es ist ganz besonders bevorzugt, wenn die erfindungsgemäßen synergistisch antimikrobiell wirkenden Zusammensetzungen zusätzliche wirksamkeitssteigernde, anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonsäure oder deren Salze oder weitere Alkylsulfonsäuren oder deren Salze enthalten.

In speziellen synergistisch wirkenden Zusammensetzungen erreicht man darüber hinausgehende Effekte, wenn man die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mit anderen Persäuren, wie beispielsweise  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure kombiniert.

**Beispiele****Beispiel 1:**

In einem Versuch wird das Ablaufverhalten unterschiedlicher Persäure-Lösungen untersucht.

Als Ausgangsbasis für die Versuche werden Formulierungen P1, P2, P3 und P4, die sich nur in Art und Menge der verwendeten Persäure unterscheiden, in 5%iger wäßriger Lösung sowie in Form des Konzentrats verwendet. Die Inhaltsstoffe dieser Formulierungen sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1:

Persäure-Mittel P1, P2, P3, P4 für die Versuche zum Ablaufverhalten

Persäureanteil	P1	P2	P3	P4
Perglutarsäuremono-methylester (10 %ig)	100	-	-	-
Peressigsäure (10 %ig)	-	100	-	-
Perglutarsäure (10 %ig)	-	-	100	90
Methanol	-	-	-	10

Je 200 mL der Persäure-Formulierungen P1, P2, P3 und P4 werden als 5%ige wäßrige Lösungen sowie in Form des Konzentrats in 250 mL Bechergläsern angesetzt.

Im Anschluß werden vorher entfettete und gewogene Edelstahlbleche in diese Lösungen getaucht.

Im nächsten Schritt werden die Bleche aus den Lösungen mit einer Pinzette entfernt.

Man läßt die restliche Lösung 10 Sekunden lang ablaufen und wiegt danach die Bleche erneut. Die so ermittelte, auf den Blechen verbleibende Restmenge, ist ein Kriterium für die Affinität der Versuchslösung zur Oberfläche bzw. für die Anhaftung auf der Oberfläche.

Die auf diese Weise ermittelten Haftmengen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt

**Tabelle 2:**

Auf den Blechen verbleibende restliche Haftmengen in Abhängigkeit von der Persäure-Rezeptur in konzentrierter Form oder in 5%iger wäßriger Lösung

	P1	P1	P2	P2	P3	P3	P4	P4
		5%		5%		5%		5%
<b>Haftmengen in mg</b>	<b>365</b>	<b>141</b>	<b>231</b>	<b>121</b>	<b>264</b>	<b>125</b>	<b>260</b>	<b>126</b>

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Formulierungen von Esterpersäuren eine bessere Benetzung bzw. Affinität zu Oberflächen haben, als die entsprechenden Vergleichsformulierungen.

**Beispiel 2:**

Die antimikrobielle Wirksamkeit von verschiedenen Kombinationen von Persäureestern mit ausgewählten Zusatzstoffen wurde im quantitativen Suspensionstest nach DVG untersucht.

Als Testkeime zur Ermittlung der bacteriziden Wirksamkeit wurden *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* herangezogen. Als Testkeime zur Ermittlung der fungiziden Wirksamkeit wurden *Saccharomyces cerevisiae* sowie *Aspergillus niger* herangezogen. Die geprüften Rezepturen sind in Tabelle 1 enthalten. Die Ergebnisse im quantitativen Suspensionstest können aus Tabelle 2 sowie aus Tabelle 3 entnommen werden.

**Tabelle 1:** Rezepturen für die mikrobiologische Untersuchung

Rohstoff	Rezeptur 1	Rezeptur 2	Rezeptur 3	Rezeptur 4	Vergleichs-Rezeptur
Perglutar säuremono-methylester (10 %ig)	80	80	80	80	100
Alkylbenzolsulfon-säure	10	-	-	10	-
Dimethylkokosamin-oxid	-	10	-	-	-
Natrium-Octyl-Sulfonat	-	-	16	6	-
Octansäure	-	-	4	4	-
Wasser	10	10	-	-	-

**Tabelle 2:** Ergebnisse der mikrobiologischen Untersuchungen gegen Bakterien

Produkt	[AWK] %	Staphylococcus aureus ATCC 6538 (K 3212) Inoculum $7,05 \times 10^8$ KBE / ml		Escherichia coli ATCC 10536 (K 2124) Inoculum $1,07 \times 10^9$ KBE / ml	
		1 Minute RF	5 Minuten RF	1 Minute RF	5 Minuten RF
Vergleichs-rezeptur	0,1	0,04	>4,87	3,69	>5,3
	0,3	0,59	>4,87	>5,2	>5,3
Rezeptur 1	0,1	3,42	>4,87	>5,2	>5,3
	0,3	>4,9	>4,87	>5,2	>5,3
Rezeptur 2	0,1	0	0,09	1,17	>5,3
	0,3	0,03	>4,87	>5,2	>5,3
Rezeptur 3	0,1	>4,9	>4,87	>5,2	>5,3
	0,3	>4,9	>4,87	>5,2	>5,3
Rezeptur 4	0,1	3,04	>4,87	>5,2	>5,3
	0,3	>4,9	>4,87	>5,2	>5,3

AWK = Anwendungskonzentration

RF-Werte = Keimreduktion in LOG-Stufen

**Tabelle 3:** Ergebnistabelle zur fungiziden Wirksamkeit nach DVG

Produkt	[AWK] %	Saccharomyces cerevisiae ATCC 9763 (K 5011) Inoculum $1,36 \times 10^7$ KBE / ml		Aspergillus niger ATCC 16404 (K 7444) Inoculum $1,07 \times 10^9$ KBE / ml	
		5 Minuten RF	30 Minuten RF	5 Minuten RF	30 Minuten RF
Vergleichs- rezeptur	0,3	0,21	0,24	0	0
	1,0	0,24	1,1	0	0
Rezeptur 1	0,3	2,88	>3,19	0	0
	1,0	>3,18	>3,19	0	0,02
Rezeptur 2	0,3	0,55	>3,19	0	0,38
	1,0	>3,18	>3,19	0,22	0,85
Rezeptur 3	0,3	>3,18	>3,19	0,31	0,54
	1,0	>3,18	>3,19	1,56	4,02
Rezeptur 4	0,3	3,18	3,19	0,39	0,87
	1,0	3,18	3,19	1,34	>4,02

AWK = Anwendungskonzentration

RF-Werte = Keimreduktion in LOG-Stufen



### Patentansprüche

1. Verwendung von Formulierungen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl von 1 bis 4 ist,

enthalten,

zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei Verwendung derartiger Formulierungen im Vergleich zur Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols bei der Oberflächeninfektion und/oder -reinigung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf nicht waagrecht angeordneten Oberflächen eine längere Kontaktzeit zur Oberfläche besteht, als bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein besserer antimikrobieller und/oder zusätzlicher Reinigungseffekt erzielt wird, als bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren alleine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es möglich ist, bei niedrigerer Konzentration und/oder reduzierter geruchlicher Belastung zumindest die gleiche antimikrobielle Wirksamkeit zu erreichen, wie bei Verwendung gleicher molarer Mengen der entsprechenden Persäuren al-

leine oder in Kombination mit mol-äquivalenten Mengen des korrespondierenden Alkohols.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Methylgruppe ist.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen eine oder mehrere Esterpersäuren ausgewählt aus Per-succinsäuremonomethylester, Perglutarsäuremonomethylester, Peradipinsäuremonomethylester, Perbernsteinsäuremonomethylester enthalten.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung 0,0001 bis 15 Gew.% einer oder mehrerer Esterpersäuren, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung 0,1 bis 5 Gew.% einer oder mehrerer Esterpersäuren, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich 1 bis 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.% wenigstens einer nicht veresterten Persäure, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind.
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die in den Formulierungen vorliegenden nicht veresterten Persäuren ausgewählt sind aus Peressigsäure, Perpropionsäure, Persuccinsäure, Perglutarsäure, Peradipinsäure, Perbernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure, Perfettsäuren mit

- 18 -

8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder Mischungen der genannten Persäuren.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich 5 bis 50 Gew.% wenigstens einer organischen Säure, bezogen auf die gesamte Formulierung, enthalten sind, die keine Persäure ist.
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die in der Formulierung enthaltene organische Säure ausgewählt ist aus Essigsäure, Propionsäure, Succinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure,  $\omega$ -Phthalimidoperoxihexansäure, Fettsäuren mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül oder aus Mischungen dieser Säuren.
14. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich wenigstens ein Hydrotrop enthalten ist.
15. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung zusätzlich wenigstens eine Komponente mit komplexierenden Eigenschaften für mehrwertige Metall-Ionen enthalten ist.
16. Verwendung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formulierung die Esterpersäure zusammen mit
- a) wenigstens einer Fettsäure und/oder
  - b) wenigstens einem Hydrotrop und/oder
  - c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente
- eine antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung und/oder eine schaumbildende Kombination zur Reinigung und/oder Desinfektion von Oberflächen bilden.

- 19 -

17. Verwendung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die tensidische Schaumträgerkomponente ein gegenüber Oxidationsmitteln stabiles Aminoxidderivat ist.
18. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen als wäßrige Lösung, Gel, Emulsion, Paste, Dispersion, Pulver, Granulat, Schuppen, Perlen, Tabletten, blockartige Formkörper, Extrudat vorliegen.
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Formulierungen im Bedarfsfall vor dem Einsatz für Reinigungs- und/oder Desinfektionszwecke mit Wasser verdünnt werden.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdünnungsfaktor zwischen 10 und 10000 liegt.
21. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Oberfläche durch Tauchen und / oder über Hilfsmittel, die ausgewählt sein können aus Pinsel, Schwamm, Rollen, Tücher, Lappen, Bürsten, Wischer, Gummi, Mops, Flachwischbezüge, Sprühvorrichtung behandelt wird.
22. Verwendung von Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 21 als kombinierte Reinigungs- und Desinfektionsmittel.
23. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 22 zur Desinfektion von Mehrweg- und Einweggebinden aus Glas, Karton und/oder Kunststoff.
24. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 23 im Verfahrensablauf der aseptischen oder keimarmen Abfüllung von mikrobiologisch sensiblen Lebensmitteln.

- 20 -

25. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpackungen vor der Abfüllung der mikrobiologisch sensiblen Produkte mit Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 behandelt werden.
26. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bereich der keimarmen Abfüllung befindlichen Oberflächen, inklusive der lebensmitelführenden Leitungen, Tanks, Geräte, Maschinen, Transportbändern und –anlagen, Rinser, Herstellvorrichtungen für die Gebinde mit Formulierungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 behandelt werden.
27. Antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung zur Reinigung und Desinfektion von Oberflächen, die mindestens eine Esterpersäure der allgemeinen Formel



worin R eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und x eine Zahl von 1 bis 4 ist, kombiniert mit einer Komponente, die ausgewählt ist aus

- a) wenigstens einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder
- b) wenigstens einem Hydrotrop und/oder
- c) wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente enthält.

28. Antimikrobielle synergistisch wirkende Zusammensetzung nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäure a) 8 bis 12 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.
29. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27 bis 28 dadurch gekennzeichnet, daß die tensidische Schaumträgerkomponente c) ein gegenüber Oxidationsmitteln stabiles Aminoxiderivat ist.

- 21 -

30. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 27. bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf die gesamte Formulierung, 0,0001 bis 15 Gew.% einer Esterpersäure sowie

a) 0,01 bis 15 Gew.% wenigstens einer Fettsäure mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und/oder

b) 0,01 bis 25 Gew.% wenigstens eines Hydrotrops und/oder

c) 0,01 bis 15 Gew.% wenigstens einer tensidischen Schaumträgerkomponente

enthalten sind.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/47359 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A01N 37/16.  
25/30, C11D 3/48, A61L 2/18 // (A01N 37/16, 59:00,  
37:16, 37:04, 37:02), A61L 101:32, 101:36

(DE). LAUFENBERG, Alfred [DE/DE]; Urdenbacher  
Strasse 13, 41541 Dormagen (DE). KLUSCHANZOFF,  
Harald [DE/DE]; Klutenscheuer 22, 40822 Mettmann  
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12689

(74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditge-  
sellschaft auf Aktien, Patente (VTP), 40191 Düsseldorf  
(DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
14. Dezember 2000 (14.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaat (*national*): US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
199 62 342.2 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HENKEL ECOLAB GMBH & CO. OHG  
[DE/DE]; Reisholzer Werftstrasse 38-42, 40589 Düssel-  
dorf (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 16. Mai 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRAGULLA,  
Siegfried [DE/DE]; Sandstrasse 67, 40789 Monheim

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/47359 A3

(54) Title: PEROXY ACIDS WITH EXCELLENT ADHESION TO SURFACES

(54) Bezeichnung: PERSÄUREN MIT GUTER HAFTUNG AUF OBERFLÄCHEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of ester peroxy acids for improving surface perfusion during the disinfection of surfaces and to synergistic antimicrobial combinations of ester peroxy acids and additional constituents.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Esterpersäuren zur Verbesserung der Oberflächenbenetzung bei der Desinfektion von Oberflächen sowie synergistische antimikrobielle Kombinationen von Esterpersäuren mit weiteren Komponenten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No  
PCT/EP 00/12689

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 A01N37/16 A01N25/30 C11D3/48 A61L2/18 //(A01N37/16,  
59:00,37:16,37:04,37:02),A61L101:22,A61L101:36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 A01N C11D A61L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 765 309 A (SOLVAY INTEROX LTD) 2 April 1997 (1997-04-02) cited in the application the whole document ---	1-9,12, 14-27, 29,30
X	LION C ET AL: "Nouveaux décontaminants. Action des peracides à groupe ester sur quelques toxiques insecticides ou de guerre" BULLETIN DES SOCIETES CHIMIQUES BELGES,XX,XX, vol. 100, no. 7, 1991, pages 555-560, XP002086235 ISSN: 0037-9646 page 555 --- -/--	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*8\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2001

Date of mailing of the international search report

25/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Böhm, I



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/12689

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 19287 A (SOLVAY INTEROX LTD) 12 November 1992 (1992-11-12)  abstract page 4, line 9-30 page 5, line 1-15 page 7, line 14-24 page 8, line 28-37	1,10-13, 15,18, 19,21,22
A	DE 196 39 603 A (HENKEL KGAA) 2 April 1998 (1998-04-02)  abstract page 6	1,10-12, 15,18, 19,21,22
A	US 5 200 189 A (KELLER JEROME D ET AL) 6 April 1993 (1993-04-06) abstract column 2 column 7	1,14,18, 21-26
A	GB 1 566 671 A (SCHUELKE & MAYR GMBH) 8 May 1980 (1980-05-08) page 4, line 97-113	1,14

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0765309 A	02-04-1997	AU 693563 B	02-07-1998
		AU 2679495 A	05-01-1996
		DE 69508939 D	12-05-1999
		DE 69508939 T	11-11-1999
		JP 10501805 T	17-02-1998
		US 6207108 B	27-03-2001
		ES 2132676 T	16-08-1999
		WO 9534537 A	21-12-1995
WO 9219287 A	12-11-1992	AU 664548 B	23-11-1995
		AU 1665592 A	21-12-1992
		AU 692667 B	11-06-1998
		AU 4568996 A	09-05-1996
		BR 9205982 A	02-08-1994
		CA 2102597 A	09-11-1992
		EP 0583293 A	23-02-1994
		JP 6507160 T	11-08-1994
		US 5733474 A	31-03-1998
		NONE	
DE 19639603 A	02-04-1998		
US 5200189 A	06-04-1993	AT 161142 T	15-01-1998
		AU 652274 B	18-08-1994
		AU 2176992 A	23-02-1993
		CA 2108177 A	24-01-1993
		CN 1068705 A,B	10-02-1993
		DE 69223628 D	29-01-1998
		DE 69223628 T	09-04-1998
		DK 597877 T	09-02-1998
		EP 0597877 A	25-05-1994
		ES 2112908 T	16-04-1998
		FI 940231 A	17-03-1994
		IE 921025 A	27-01-1993
		JP 2874041 B	24-03-1999
		JP 6510526 T	24-11-1994
		KR 222109 B	01-10-1999
		MX 9202599 A	01-01-1993
		NO 934217 A	22-11-1993
		NZ 242119 A	27-07-1993
		US 5718910 A	17-02-1998
		US 5437868 A	01-08-1995
		WO 9301716 A	04-02-1993
		US 5489434 A	06-02-1996
		US 5314687 A	24-05-1994
		ZA 9202751 A	30-12-1992
GB 1566671 A	08-05-1980	DE 2701133 A	20-07-1978
		AT 785777 A	15-04-1979
		BE 861167 A	16-03-1978
		CH 631869 A	15-09-1982
		DK 17478 A,B,	14-07-1978
		FI 773531 A,B,	14-07-1978
		FR 2377203 A	11-08-1978
		IE 46299 B	20-04-1983
		LU 78578 A	20-04-1978
		NL 7800463 A	17-07-1978
		NO 774045 A,B,	14-07-1978
		SE 440846 B	26-08-1985

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12689

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1566671 A		SE 7714473 A	14-07-1978

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jonalet Aktenzeichen

PCT/EP 00/12689

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 A01N37/16 A01N25/30 C11D3/48 A61L2/18 //(A01N37/16,  
59:00,37:16,37:04,37:02),A61L101:22,A61L101:36.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N C11D A61L C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 765 309 A (SOLVAY INTEROX LTD) 2. April 1997 (1997-04-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9,12, 14-27, 29,30
X	LION C ET AL: "Nouveaux décontaminants. Action des peracides à groupe ester sur quelques toxiques insecticides ou de guerre" BULLETIN DES SOCIETES CHIMIQUES BELGES,XX,XX, Bd. 100, Nr. 7, 1991, Seiten 555-560, XP002086235 ISSN: 0037-9646 Seite 555	1-6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Böhm, I

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12689

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 92 19287 A (SOLVAY INTEROX LTD) 12. November 1992 (1992-11-12)</p> <p>Zusammenfassung Seite 4, Zeile 9-30 Seite 5, Zeile 1-15 Seite 7, Zeile 14-24 Seite 8, Zeile 28-37</p>	<p>1,10-13, 15,18, 19,21,22</p>
A	<p>DE 196 39 603 A (HENKEL KGAA) 2. April 1998 (1998-04-02)</p> <p>Zusammenfassung Seite 6</p>	<p>1,10-12, 15,18, 19,21,22</p>
A	<p>US 5 200 189 A (KELLER JEROME D ET AL) 6. April 1993 (1993-04-06)</p> <p>Zusammenfassung Spalte 2 Spalte 7</p>	<p>1,14,18, 21-26</p>
A	<p>GB 1 566 671 A (SCHUELKE &amp; MAYR GMBH) 8. Mai 1980 (1980-05-08) Seite 4, Zeile 97-113</p>	<p>1,14</p>

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 00/12689

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0765309 A	02-04-1997	AU 693563 B	02-07-1998
		AU 2679495 A	05-01-1996
		DE 69508939 D	12-05-1999
		DE 69508939 T	11-11-1999
		JP 10501805 T	17-02-1998
		US 6207108 B	27-03-2001
		ES 2132676 T	16-08-1999
		WO 9534537 A	21-12-1995
WO 9219287 A	12-11-1992	AU 664548 B	23-11-1995
		AU 1665592 A	21-12-1992
		AU 692667 B	11-06-1998
		AU 4568996 A	09-05-1996
		BR 9205982 A	02-08-1994
		CA 2102597 A	09-11-1992
		EP 0583293 A	23-02-1994
		JP 6507160 T	11-08-1994
		US 5733474 A	31-03-1998
DE 19639603 A	02-04-1998	KEINE	
US 5200189 A	06-04-1993	AT 161142 T	15-01-1998
		AU 652274 B	18-08-1994
		AU 2176992 A	23-02-1993
		CA 2108177 A	24-01-1993
		CN 1068705 A, B	10-02-1993
		DE 69223628 D	29-01-1998
		DE 69223628 T	09-04-1998
		DK 597877 T	09-02-1998
		EP 0597877 A	25-05-1994
		ES 2112908 T	16-04-1998
		FI 940231 A	17-03-1994
		IE 921025 A	27-01-1993
		JP 2874041 B	24-03-1999
		JP 6510526 T	24-11-1994
		KR 222109 B	01-10-1999
		MX 9202599 A	01-01-1993
		NO 934217 A	22-11-1993
		NZ 242119 A	27-07-1993
		US 5718910 A	17-02-1998
		US 5437868 A	01-08-1995
		WO 9301716 A	04-02-1993
		US 5489434 A	06-02-1996
		US 5314687 A	24-05-1994
		ZA 9202751 A	30-12-1992
GB 1566671 A	08-05-1980	DE 2701133 A	20-07-1978
		AT 785777 A	15-04-1979
		BE 861167 A	16-03-1978
		CH 631869 A	15-09-1982
		DK 17478 A, B,	14-07-1978
		FI 773531 A, B,	14-07-1978
		FR 2377203 A	11-08-1978
		IE 46299 B	20-04-1983
		LU 78578 A	20-04-1978
		NL 7800463 A	17-07-1978
		NO 774045 A, B,	14-07-1978
		SE 440846 B	26-08-1985

**Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören**

PCT/EP 00/12689

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**